

⑨日本国特許庁(JP)

⑩特許出願公開

⑫公開特許公報 (A)

昭54—144317

⑪Int. Cl.²
C 07 C 143/10
B 01 F 17/00

識別記号 ⑫日本分類
16 B 71
13(9) D 2

庁内整理番号 ⑬公開 昭和54年(1979)11月10日
6742—4H
6771—4G

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭スルホネートおよび乳化重合用乳化剤

西宮市笠屋町 2—25—101

⑮特 願 昭53—52676

⑯出 願 昭53(1978)5月4日

⑰発 明 者 酒井正幹

⑱出 願 人 日本油脂株式会社
東京都千代田区有楽町 1 丁目10
番 1 号

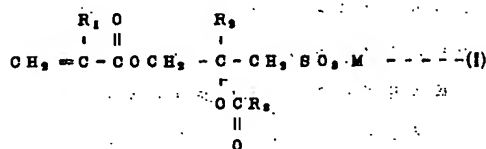
明 細 書

1. 発明の名称

スルホネートおよび乳化重合用乳化剤

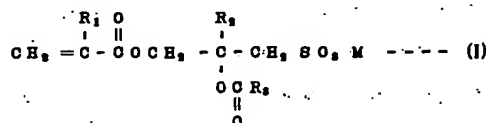
2. 特許請求の範囲

1. 一般式(I)で示されるスルホネート。



{ R₁ および R₂ は水素原子またはメチル基, R₃ は炭素数 7—21 のアルキル基またはアルケニル基, M はアルカリ金属またはアンモニウム基である。 }

2. 一般式(I)で示されるスルホネートからなる乳化重合用乳化剤。



{ R₁ および R₂ は水素原子またはメチル基, R₃ は炭素数 7—21 のアルキル基またはアルケニル基, M はアルカリ金属またはアンモニウム基である。 }

3. 発明の詳細な説明

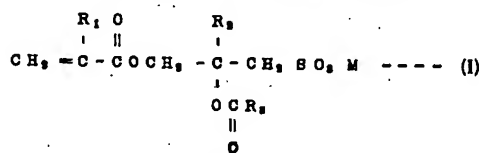
本発明は新規なスルホネートおよびその乳化重合用乳化剤としての用途に関する。

本発明のスルホネートは、高分子化合物の帯電防止剤や染色性向上剤としても使用できるが、とくに乳化重合用乳化剤として適している。

エチレン系不飽和単量体の乳化重合に従来の乳化剤を使用すると、得られた重合体の塩析分離や水洗の工程で乳化剤が排水に移行して排水中の全酸素要求量(以下、TODという)が高くなり、また得られた重合体をフィルム、繊維、その他の成型品に加工した場合、重合体中に残存する乳化剤が耐水性、耐熱性、耐候性を低下させる原因となつている。本発明のスルホネートは重合性の乳化剤であり、乳化剤として働くと同時に共重合体

の成分として共重合体中に取り込まれるために前記のような欠点を示さない。

本発明のスルホネートは一般式(I)で示れる。



R₁ および R₂ は水素原子またはメチル基、R₃ は炭素数 7 ~ 21 のアルキル基またはアルケニル基、M はアルカリ金属またはアンモニウム基である。

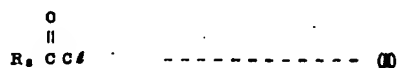
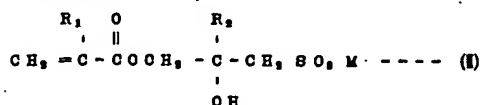
たとえば、2 - ドデカノイルオキシ - 3 - アクリロイルオキシプロパンスルホン酸、2 - メチル - 2 - ドデカノイルオキシ - 3 - アクリロイルオキシプロパンスルホン酸、2 - オクタデカノイルオキシ - 3 - アクリロイルオキシプロパンスルホン酸、2 - メチル - 2 - オクタデカノイルオキシ - 3 - アクリロイルオキシプロパンスルホン酸、2 - オクタノイルオキシ - 3 - メタクリロイルオ

スルホン酸、2 - オクタデセノイルオキシ - 3 - メタクリロイルオキシプロパンスルホン酸等のナトリウム塩、カリウム塩またはアンモニウム塩である。

これらのうちでとくに有用なものは、一般式(I)において R₁ がメチル基、R₂ が水素原子、R₃ が炭素数 7 ~ 17 のアルキル基、M がナトリウムである 2 - アルカノイルオキシ - 3 - メタクリロイルオキシプロパンスルホン酸ナトリウムである。

本発明のスルホネートはつぎの方法で製造される。

第一の方法は一般式(I)で示されるスルホネートと一般式(II)で示される脂肪酸クロリドとを反応させる方法である。

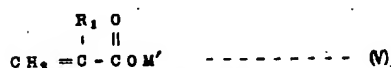
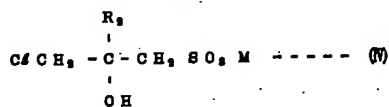


キシプロパンスルホン酸、2 - メチル - 2 - オクタノイルオキシ - 3 - メタクリロイルオキシプロパンスルホン酸、2 - デカノイルオキシ - 3 - メタクリロイルオキシプロパンスルホン酸、2 - メチル - 2 - デカノイルオキシ - 3 - メタクリロイルオキシプロパンスルホン酸、2 - ドデカノイルオキシ - 3 - メタクリロイルオキシプロパンスルホン酸、2 - メチル - 2 - ドデカノイルオキシ - 3 - メタクリロイルオキシプロパンスルホン酸、2 - テトラデカノイルオキシ - 3 - メタクリロイルオキシプロパンスルホン酸、2 - ヘキサデカノイルオキシ - 3 - メタクリロイルオキシプロパンスルホン酸、2 - メチル - 2 - ヘキサデカノイルオキシ - 3 - メタクリロイルオキシプロパンスルホン酸、2 - オクタデカノイルオキシ - 3 - メタクリロイルオキシプロパンスルホン酸、2 - メチル - 2 - オクタデカノイルオキシ - 3 - メタクリロイルオキシプロパンスルホン酸、2 - ドコサノイルオキシ - 3 - メタクリロイルオキシプロパ

一般式(I)で示されるスルホネートとしては、2 - ヒドロキシ - 3 - アクリロイルオキシプロパンスルホン酸、2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 3 - アクリロイルオキシプロパンスルホン酸、2 - ヒドロキシ - 3 - メタクリロイルオキシプロパンスルホン酸、2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 3 - メタクリロイルオキシプロパンスルホン酸のナトリウム塩、カリウム塩またはアンモニウム塩がある。一般式(II)で示される脂肪酸クロリドとしては、オクタノイルクロリド、デカノイル^ルクロリド、ウンデカノイルクロリド、ドデカノイルクロリド、テトラデカノイルクロリド、ヘキサデカノイルクロリド、オクタデカノイルクロリド、ドコサノイルクロリド、オクタデセノイルクロリドなどがある。反応方法は、溶媒に一般式(I)のスルホネートを溶解または分散させておき、これに一般式(II)の脂肪酸クロリドを滴下して反応させる。溶媒としてはとくに酢酸が好ましい。反応温度は常温ないし溶媒の最流温度の範囲が好ましく、また必要により

ヒドロキノンやp-メトキシフェノールなどの公知の重合禁止剤の存在下に反応を行う。

第二の方法は、一般式(IV)で示されるスルホネートと一般式(V)で示される脂肪酸クロリドとを反応させたのち、一般式(V)のアクリル酸またはメタクリル酸のアルカリ金属塩を反応させる方法である。



(M' はアルカリ金属を示す。)

一般式(IV)のスルホネートとしては、2-ヒドロキシ-3-クロロプロピルスルホン酸または2-ヒドロキシ-2-メチル-3-クロロプロピルスルホン酸のナトリウム塩、カリウム塩またはアンモニウム塩がある。一般式(V)の脂肪酸クロリドは第

一の方法で使用するものと同じである。一般式(V)のアクリル酸またはメタクリル酸のアルカリ金属塩としては、アクリル酸またはメタクリル酸のナトリウム塩またはカリウム塩がある。

反応方法は、一般式(IV)のスルホネートを溶媒に溶解または分散させ、これに一般式(V)の脂肪酸クロリドを滴下して反応させる。溶媒としては酢酸が好ましく、反応温度は常温から溶媒の沸点温度の範囲が好ましい。反応後溶媒を留去するが、好ましくは減圧下に行う。つぎに新しい溶媒とアクリル酸またはメタクリル酸のアルカリ金属塩とを加え、必要により公知の重合禁止剤も加えて50~140℃で反応を行う。新しい溶媒としてはジメチルホルムアミドがとくに好ましい。

一般式(I)で示されるスルホネートは、第一の方法または第二の方法による反応物から溶媒を留去して得られるが、さらに再結晶法で精製してもよい。

つぎに実施例により本発明を説明する。

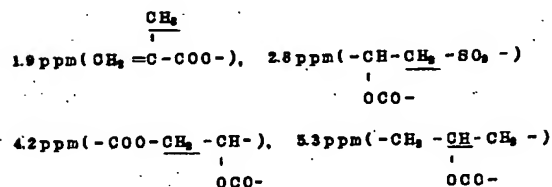
実施例 1

第一の方法による本発明のスルホネートの製造例を示す。

フラスコに2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロパンスルホン酸ナトリウム24.6g (0.1モル)と酢酸100gとp-メトキシフェノール0.01gとをとり、これに常温でドデカノイルクロリド21.9g (0.1モル)を滴下した。滴下終了後還流下に5時間加熱し、ついで減圧下に酢酸を留去して反応物を乾固した。つぎにエタノールを用いて常法により再結晶を行い、白色固体26.1gを得た。このものは核磁気共鳴吸収スペクトルおよび原子吸光法によるナトリウムの分析値から2-ドデカノイルオキシ-3-メタクリロイルオキシプロパンスルホン酸ナトリウム(Ⅷ1)であることが確認された。

核磁気共鳴吸収スペクトル

0.9ppm(CH_2-C), 1.3ppm($-\text{CH}_2-$),



Na: 分析値 5.32% (計算値 5.37%)

同様な方法で、2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロパンスルホン酸ナトリウムとオクタデカノイルクロリドとから2-オクタデカノイルオキシ-3-メタクリロイルオキシプロパンスルホン酸ナトリウム(Ⅷ2)を、2-メチル-2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロパンスルホン酸ナトリウムとドデカノイルクロリドとから2-メチル-2-ドデカノイルオキシ-3-メタクリロイルオキシプロパンスルホン酸ナトリウム(Ⅷ3)を、2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロパンスルホン酸カリウムとデカノイルクロリドとから2-デカノイルオキシ-3-メタクリロイルオキシプロパンスルホン酸

カリウム(Ⅵ)を、2-ヒドロキシ-3-アクリロイルオキシプロパンスルホン酸ナトリウムとドデカノイルクロリドとから2-ドデカノイルオキシ-3-アクリロイルオキシプロパンスルホン酸ナトリウム(Ⅴ5)を得た。これらの生成物も核磁気共鳴吸収スペクトルと原子吸光法によるアルカリ金属の分析値とから確認した。アルカリ金属の分析値を表1に示す。

表 1

	アルカリ金属	分析値(%)	計算値(%)
Ⅴ2	Na	4.41	4.49
Ⅴ3	Na	5.23	5.20
Ⅴ4	K	9.29	9.38
Ⅴ5	Na	5.52	5.56

実施例 2

第二の方法による本発明のスルホネートの製造例を示す。

フラスコに2-ヒドロキシ-3-クロロプロパ

ンスルホン酸ナトリウム12.7g(0.1モル)と酢酸100gとをとり、50℃でドデカノイルクロリド21.9g(0.1モル)を滴下した。滴下終了後置流下に6時間加熱したのち、減圧下に酢酸を留去して乾固した。つぎにジメチルホルムアミド100gとメタクリル酸ナトリウム10.8gとp-メトキシフェノール0.01gとを加え、120℃で3時間加熱した。反応混合物を濾過したのち、母液を減圧下に蒸発乾固した。つぎにエタノールを用いて常法により再結晶を行い、白色固体15.8gを得た。このものは核磁気共鳴吸収スペクトルおよび原子吸光法によるナトリウムの分析値から2-ドデカノイルオキシ-3-メタクリロイルオキシプロパンスルホン酸ナトリウム(Ⅴ6)であることが確認された。

核磁気共鳴吸収スペクトル

0.9ppm(CH_2-C), 1.3ppm($-\text{CH}_2-$)

CH_2
1.9ppm($\text{CH}_2=\text{C}-\text{O}-\text{O}-$), 2.8ppm($-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{SO}_3-$)
O-CO-

4.2ppm($-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}-$), 5.3ppm($-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-$) ナトリウムとから2-ドデカノイルオキシ-3-
O-CO- O-CO-

Na: 分析値 5.31% (計算値 5.37%)

同様な方法で、2-ヒドロキシ-3-クロロプロパンスルホン酸ナトリウムとオクタデカノイルクロリドとメタクリル酸ナトリウムとから2-オクタデカノイルオキシ-3-メタクリロイルオキシプロパンスルホン酸ナトリウム(Ⅴ7)を、2-メチル-2-ヒドロキシ-3-クロロプロパンスルホン酸ナトリウムとドデカノイルクロリドとメタクリル酸ナトリウムとから2-メチル-2-ドデカノイルオキシ-3-メタクリロイルオキシプロパンスルホン酸ナトリウム(Ⅴ8)を、2-ヒドロキシ-3-クロロプロパンスルホン酸カリウムとドデカノイルクロリドとメタクリル酸カリウムとから2-ドデカノイルオキシ-3-メタクリロイルオキシプロパンスルホン酸カリウム(Ⅴ9)を、2-ヒドロキシ-3-クロロプロパンスルホン酸ナトリウムとドデカノイルクロリドとアクリル酸

ナトリウムとから2-ドデカノイルオキシ-3-アクリロイルオキシプロパンスルホン酸ナトリウム(Ⅴ10)を得た。これらの生成物も核磁気共鳴吸収スペクトルと原子吸光法によるアルカリ金属の分析値とから確認した。アルカリ金属の分析値を表2に示す。

表 2

	アルカリ金属	分析値(%)	計算値(%)
Ⅴ7	Na	4.43	4.49
Ⅴ8	Na	5.10	5.20
Ⅴ9	K	9.47	9.38
Ⅴ10	Na	5.48	5.56

実施例 3

本発明のスルホネートを乳化剤に用いて乳化重合を行つた。

還流冷却器、温度計、攪拌機および滴下ロートを付したフラスコに、水300g、アクリロニトリル9.3g、メタクリル酸メチル4g、乳化剤と

して2-ドデカノイルオキシ-3-メタクリロイルオキシプロパンスルホン酸ナトリウム(Ⅵ)
3gおよび過硫酸アンモン0.5gをとり、窒素雰囲気下に80℃で6時間重合を行つた。得られた共重合体を塩析後分別し、母液中の未反応のアクリロニトリルとメタクリル酸メチルを蒸留により回収した残りの廃水のTODは480ppmであつた。

比較のためラウリル硫酸ナトリウムを乳化剤として同量使用し、前記同様に重合を行つた場合の廃水のTODは7800ppmであつた。

特許出願人 日本油脂株式会社